

14.10.98

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENTREC'D 13 OCT 1998
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

~~This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.~~

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 6月 8日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第176623号

出 願 人

Applicant(s):

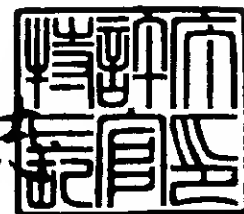
日亜化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山 佐 建 彦



出証番号 出証特平10-3075877

【書類名】 特許願
【整理番号】 161387
【提出日】 平成10年 6月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01S 3/18

【発明の名称】 窒化物半導体素子

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業
株式会社内

【氏名】 中村 修二

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業
株式会社内

【氏名】 向井 孝志

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074354

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊栖 康弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100091465

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 久夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 9年特許願第235524号

【出願日】 平成 9年 9月 1日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 9年特許願第286304号

【出願日】 平成 9年10月20日

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9607770

【包括委任状番号】 9714020

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と活性層の間に、基板側から順に、アンドープ若しくは n 型不純物濃度が第 2 の窒化物半導体層よりも少ない第 1 の窒化物半導体層と、n 型不純物を含み超格子構造よりなる n 導電型の第 2 の窒化物半導体層と、アンドープ若しくは n 型不純物濃度が第 2 の窒化物半導体層よりも少ない第 3 の窒化物半導体層を有し、前記第 2 の窒化物半導体層に n 電極が形成されてなることを特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項 2】 前記第 2 の窒化物半導体層は、互いにバンドギャップエネルギーが異なる少なくとも 2 種類の窒化物半導体層が積層されてなり、かつ該 2 種類の窒化物半導体層の間で、n 型不純物が互いに異なる濃度でドーピングされていることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 3】 前記 2 種類の窒化物半導体層のうち、バンドギャップエネルギーの大きい方の層に n 型不純物が多くドーピングされていることを特徴とする請求項 2 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 4】 前記 2 種類の窒化物半導体層のうち、バンドギャップエネルギーの小さい方の層に n 型不純物が多くドーピングされていることを特徴とする請求項 2 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 5】 前記第 2 の窒化物半導体層は、互いにバンドギャップエネルギーが異なる少なくとも 2 種類の窒化物半導体層が積層されてなり、かつ該 2 種類の窒化物半導体層の一方に n 型不純物がドーピングされ他方に n 型不純物はドーピングされていないことを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 6】 前記 2 種類の窒化物半導体層のうち、バンドギャップエネルギーの大きい方の層に n 型不純物がドーピングされていることを特徴とする請求項 5 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 7】 前記 2 種類の窒化物半導体層のうち、バンドギャップエネルギーの小さい方の層に n 型不純物がドーピングされていることを特徴とする請求項 5 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 8】 前記第 2 の窒化物半導体層は、n 型不純物濃度が互いに異なる他は互いに同一組成を有する少なくとも 2 種類の窒化物半導体層が積層されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 9】 前記 2 種類の窒化物半導体層のうち一方は、n 型不純物がドーピングされていないことを特徴とする請求項 8 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 10】 前記第 3 の窒化物半導体層がアンドープであり、該膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の内のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は発光ダイオード素子、レーザダイオード素子等の発光素子、太陽電池、光センサ等の受光素子、あるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに用いられる窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$) よりなる素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化物半導体は高輝度純緑色発光 LED、青色 LED として、既にフルカラー LED ディスプレイ、交通信号灯、イメージスキャナー光源等の各種光源で実用化されている。これらの LED 素子は基本的に、サファイア基板上に GaN よりなるバッファ層と、Si ドープ GaN よりなる n 側コンタクト層と、単一量子井戸構造の InGa_N、あるいは InGa_N を有する多重量子井戸構造の活性層と、Mg ドープ AlGa_N よりなる p 側クラッド層と、Mg ドープ GaN よりなる p 側コンタクト層とが順に積層された構造を有しており、20 mA において、発光波長 450 nm の青色 LED で 5 mW、外部量子効率 9.1%、520 nm の緑色 LED で 3 mW、外部量子効率 6.3% と非常に優れた特性を示す。

【0003】

また、本出願人はこの材料を用いてパルス電流下、室温での 410 nm の発振を世界で初めて発表した (例えば、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1

996) L74、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L217等)。このレーザ素子は、InGa_Nを用いた多重量子井戸構造(MQW: Multi-Quantum-Well)の活性層を有するダブルヘテロ構造を有し、パルス幅2 μ s、パルス周期2msの条件で、閾値電流610mA、閾値電流密度8.7kA/cm²、410nmの発振を示す。また、本出願人は室温での連続発振にも初めて成功し、発表した。(例えば、日経エレクトロニクス1996年12月2日号技術速報、Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3034-、Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 4056-等)、このレーザ素子は20℃において、閾値電流密度3.6kA/cm²、閾値電圧5.5V、1.5mW出力において、27時間の連続発振を示す。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このように窒化物半導体はLEDで既に実用化され、LDでは数十時間ながら連続発振にまで至っているが、LEDを例えば照明用光源、直射日光の当たる屋外ディスプレイ等に使用するためにはさらに出力の向上が求められている。またLDでは閾値を低下させて長寿命にし、光ピックアップ、DVD等の光源に実用化するためには、よりいっそうの改良が必要である。また前記LED素子は20mAにおいてV_fが3.6V近くある。V_fをさらに下げることにより、素子の発熱量が少なくなると、信頼性が向上する。またレーザ素子では閾値における電圧を低下させることは、素子の寿命を向上させる上で非常に重要である。本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、主としてLED、LD等の窒化物半導体素子の出力を向上させると共に、V_f、閾値電圧を低下させて素子の信頼性を向上させることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の窒化物半導体素子は、基板と活性層の間に、基板側から順に、アンドープ若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない第1の窒化物半導体層と、n型不純物を含み超格子構造よりなるn導電型の第2の窒化物半導体層と、アンドープ若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少な

い第3の窒化物半導体層を有し、前記第2の窒化物半導体層にn電極が形成されてなることを特徴とする。

なお超格子構造とは膜厚100オングストローム以下、さらに好ましくは70オングストローム以下、最も好ましくは50オングストローム以下の窒化物半導体層を多層膜構造に積層した構造を指すものとする。また、本明細書にいう超格子構造又は超格子層は、互いに組成の異なる層が積層された多層膜、及び互いに同一の組成を有し互いにn型不純物のドーピング量が異なる層が積層された多層膜の双方を含むものである。さらに、アンドープ(undoped)の窒化物半導体層とは意図的に不純物をドーピングしない窒化物半導体層を指し、例えば、原料に含まれる不純物の混入、反応装置内のコンタミネーションによる不純物の混入、および意図的に不純物をドーピングした他の層からの意図しない拡散により不純物が混入した層も本発明ではアンドープと定義する(実質的なアンドープ)。

【0006】

また本発明の窒化物半導体素子では、基板と前記第1の窒化物半導体層との間に、第1の窒化物半導体層よりも低温で成長されるバッファ層を有していても良い。バッファ層は例えばAlN、GaN、AlGaN等を400℃～900℃において、0.5μm以下の膜厚で成長させることができ、基板と窒化物半導体との格子不整合を緩和、あるいは第1の窒化物半導体層を結晶性よく成長させるための下地層として作用する。

【0007】

第2の窒化物半導体層は、互いにバンドギャップエネルギーが異なる2種類の窒化物半導体層を積層することにより構成することができ、その2種類の窒化物半導体層の間には別の窒化物半導体層を形成して積層するようにしてもよい。

この場合、該2種類の窒化物半導体層において、n型不純物が互いに異なる濃度でドーピングされていることが好ましい。以下、超格子層を構成する窒化物半導体層の互いの不純物濃度が異なることを変調ドーピングという。

【0008】

また、第2の窒化物半導体層を、互いにバンドギャップエネルギーの異なる2種類の層を積層して形成する場合、n型不純物はバンドギャップエネルギーが大

きい方の層に多くドーピングしてもよいし、バンドギャップエネルギーが小さい方の層に多くドーピングしてもよい。

【0009】

また、第2の窒化物半導体層を、互いにバンドギャップエネルギーの異なる2種類の層を積層して形成する場合、一方の層は不純物をドーピングしない状態、つまりアンドーピングとすることが好ましい。この場合、n型不純物はバンドギャップエネルギーが大きい方の層にドーピングするようにしてもよいし、バンドギャップエネルギーが小さい方の層にドーピングするようにしてもよい。

【0010】

さらに、本発明において、前記第2の窒化物半導体層は、n型不純物濃度が互いに異なる他は互いに同一組成を有する2種類の窒化物半導体層を積層して構成するようにしてもよい。この場合、前記2種類の窒化物半導体層のうち一方は、n型不純物がドーピングされていないアンドーピング層とすることが好ましい。

【0011】

さらにまた、本発明の窒化物半導体素子では、第3の窒化物半導体層がアンドーピングであり、その膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、第3の窒化物半導体層の膜厚は500オングストローム以下とし、さらに好ましくは200オングストローム以下に調整する。この第3の窒化物半導体層の膜厚の下限は特に限定しないが10オングストローム以上に調整することが望ましい。第3の窒化物半導体層が超格子構造でないアンドーピング単層である場合、抵抗率が通常 $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高いため、この層を $0.1\mu\text{m}$ よりも厚い膜厚で成長させると、逆にVfが低下しにくい傾向にある。また、この第3の窒化物半導体層をアンドーピングとすると窒化物半導体層の結晶性が良くなるために、その上部に成長させる活性層の結晶性も良くなり、出力が向上する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の発光素子では活性層と基板との間に少なくとも3層構造を有する窒化物半導体層を有している。まず第1の窒化物半導体層はn型不純物を含む第2の窒化物半導体層を結晶性よく成長させるためにアンドーピング、若しくはn型不純物

濃度が第2の窒化物半導体層より少なくしている。この第1の窒化物半導体層はアンドープが最も好ましいが、第2の窒化物半導体層が超格子構造であるために、n型不純物を第2の窒化物半導体層よりも少なくドープしても良い。n型不純物としては第4族元素が挙げられるが、好ましくはSi若しくはGe、さらに好ましくはSiを用いる。

【0013】

次に第2の窒化物半導体層はn型不純物を含む超格子構造のn型窒化物半導体としていて、超格子構造とすると、その超格子層を構成する窒化物半導体層の各膜厚が弾性臨界膜厚以下となるために、結晶欠陥の非常に少ない窒化物半導体が成長できる。さらに、この超格子層で基板から第1の窒化物半導体層を通して発生している結晶欠陥をある程度止めることができるため、超格子層の上に成長させる第3の窒化物半導体層の結晶性を良くすることができる。さらに特筆すべき作用としてはHEMTに類似した効果がある。

【0014】

更に第2の窒化物半導体層は、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層と、このバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層よりもバンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層とが積層されて、互いに不純物濃度が異なる超格子構造を有していることが好ましい。超格子層を構成するバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層の膜厚は100オングストローム以下、さらに好ましくは70オングストローム以下、最も好ましくは10～40オングストロームの膜厚に調整する。1100オングストロームよりも厚いと、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層及びバンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層が弾性歪み限界以上の膜厚となり、膜中に微少なクラック、あるいは結晶欠陥が入りやすい傾向にある。バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層の膜厚の下限は特に限定せず、1原子層以上であればよいが、前記のように10オングストローム以上が最も好ましい。さらにバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層は少なくともAlを含む窒化物半導体、好ましくは $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x \leq 1$) を成長させる方が

望ましい。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体はバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体よりもバンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体であればどのようなものでも良いが、好ましくは $\text{Al}_Y\text{Ga}_{1-Y}\text{N}$ ($0 \leq Y < 1$ 、 $X > Y$)、 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ ($0 \leq Z < 1$) のような2元混晶、3元混晶の窒化物半導体が成長させやすく、また結晶性の良いものが得られやすい。

その中でも特に好ましくはバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体は実質的に In 、 Ga を含まない $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ ($0 < X < 1$) とし、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体は実質的に Al を含まない $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ ($0 \leq Z < 1$) とし、中でも結晶性に優れた超格子を得る目的で、 Al 混晶比 (Y 値) 0.3以下の $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ ($0 < X \leq 0.3$) と、 GaN の組み合わせが最も好ましい。

【0015】

第2の窒化物半導体層が、光閉じ込め層、及びキャリア閉じ込め層としてクラッド層を形成する場合、活性層の井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きい窒化物半導体を成長させる必要がある。バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層とは、即ち Al 混晶比の高い窒化物半導体である。従来では Al 混晶比の高い窒化物半導体を厚膜で成長させると、クラックが入りやすくなるため、結晶成長が非常に難しかった。しかしながら本発明のように超格子層にすると、超格子層を構成する単一層を Al 混晶比の多少高い層としても、弾性臨界膜厚以下の膜厚で成長させているのでクラックが入りにくい。そのため、 Al 混晶比の高い層を結晶性良く成長できることにより、光閉じ込め、キャリア閉じ込め効果が高くなり、レーザ素子では閾値電圧、LED素子では V_f (順方向電圧) を低下させることができる。

【0016】

さらに、この第2の窒化物半導体層のバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層とバンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層との n 型不純物濃度が異なることが好ましい。これはいわゆる変調ドーピングと呼ばれるもので、一方の層の n 型不純物濃度を小さく、好ましくは不純物をドーピングしない状態 (アンドーピング) として、もう一方を高濃度にドーピングすると、閾値電圧、 V_f 等を低下さ

せることができる。これは不純物濃度の低い層を超格子層中に存在させることにより、その層の移動度が大きくなり、また不純物濃度が高濃度の層も同時に存在することにより、キャリア濃度が高いままで超格子層が形成できることによる。つまり、不純物濃度が低い移動度の高い層と、不純物濃度が高いキャリア濃度が大きい層とが同時に存在することにより、キャリア濃度が大きく、移動度も大きい層がクラッド層となるために、閾値電圧、 V_f が低下すると推察される。

【0017】

バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層に高濃度に不純物をドーブした場合、この変調ドーブにより高不純物濃度層と、低不純物濃度層との間に2次元電子ガスができ、この2次元電子ガスの影響により抵抗率が低下すると推察される。例えば、n型不純物がドーブされたバンドギャップの大きい窒化物半導体層と、バンドギャップが小さいアンドープの窒化物半導体層とを積層した超格子層では、n型不純物を添加した層と、アンドープの層とのヘテロ接合界面で、障壁層側が空乏化し、バンドギャップの小さい層側の厚さ前後の界面に電子（2次元電子ガス）が蓄積する。この2次元電子ガスがバンドギャップの小さい側できるので、電子が走行するとき不純物による散乱を受けないため、超格子の電子の移動度が高くなり、抵抗率が低下する。なおp側の変調ドーブも同様に2次元正孔ガスの影響によると推察される。またp層の場合、AlGaInはGaInに比較して抵抗率が高い。そこでAlGaInの方にp型不純物を多くドーブすることにより抵抗率が低下するために、超格子層の実質的な抵抗率が低下するので素子を作製した場合に、閾値が低下する傾向にあると推察される。

【0018】

一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層に高濃度に不純物をドーブした場合、以下のような作用があると推察される。例えばAlGaIn層とGaIn層にMgを同量でドーブした場合、AlGaIn層ではMgのアクセプタ準位の深さが大きく、活性化率が小さい。一方、GaIn層のアクセプタ準位の深さはAlGaIn層に比べて浅く、Mgの活性化率は高い。例えばMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーブしてもGaInでは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度であるのに対し、AlGaInでは $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度しか得られない

。そこで、本発明ではAlGaIn/GaNとで超格子とし、高キャリア濃度が得られるGaN層の方に多く不純物をドーピングすることにより、高キャリア濃度の超格子が得られるものである。しかも超格子としているため、トンネル効果でキャリアは不純物濃度の少ないAlGaIn層を移動するため、実質的にキャリアはAlGaIn層の作用は受けず、AlGaIn層はバンドギャップエネルギーの高いクラッド層として作用する。従って、バンドギャップエネルギーの小さな方の窒化物半導体層に不純物を多くドーピングしても、レーザ素子、LED素子の閾値を低下させる上で非常に効果的である。なおこの説明はp型層側に超格子を形成する例について説明したが、n層側に超格子を形成する場合においても、同様の効果がある。

【0019】

バンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体層にn型不純物を多くドーピングする場合、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層への好ましいドーピング量としては、 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲に調整する。 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ よりも少ないと、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層との差が少なくなつて、キャリア濃度の大きい層が得られにくい傾向にあり、また $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ よりも多いと、素子自体のリーク電流が多くなりやすい傾向にある。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層のn型不純物濃度はバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層よりも少なければ良く、好ましくは $1 / 10$ 以上少ない方が望ましい。最も好ましくはアンドープとすると最も移動度の高い層が得られるが、膜厚が薄いため、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体側から拡散してくるn型不純物があり、その量は $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下が望ましい。n型不純物としてはSi、Ge、Se、S、O等の周期律表第IVB族、VIB族元素を選択し、好ましくはSi、Ge、Sをn型不純物とする。この作用は、バンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体層にn型不純物を少なくドーピングして、バンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体層にn型不純物を多くドーピングする場合も同様である。以上、超格子層に不純物を好ましく変調ドーピングする場合について述べたが、バンドギャップエネルギーが大きい窒化

物半導体層とバンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体層との不純物濃度を等しくすることもできる。

【0020】

さらにまた超格子を構成する窒化物半導体層において、不純物が高濃度にドーブされる層は、厚さ方向に対し、半導体層中心部近傍の不純物濃度が大きく、両端部近傍の不純物濃度が小さい（好ましくはアンドープ）とすることが望ましい。具体的に説明すると、例えばn型不純物としてSiをドーブしたAlGa_xNと、アンドープのGa_{1-x}N層とで超格子層を形成した場合、AlGa_xNはSiをドーブしているのでドナーとして電子を伝導帯に出すが、電子はポテンシャルの低いGa_{1-x}Nの伝導帯に落ちる。Ga_{1-x}N結晶中にはドナー不純物をドーブしていないので、不純物によるキャリアの散乱を受けない。そのため電子は容易にGa_{1-x}N結晶中を動くことができ、実質的な電子の移動度が高くなる。これは前述した2次元電子ガスの効果と類似しており、電子横方向の実質的な移動度が高くなり、抵抗率が小さくなる。さらに、バンドギャップエネルギーの大きいAlGa_xNの中心領域にn型不純物を高濃度にドーブすると効果はさらに大きくなる。即ちGa_{1-x}N中を移動する電子によっては、AlGa_xN中に含まれるn型不純物イオン（この場合Si）の散乱を多少とも受ける。しかしAlGa_xN層の厚さ方向に対して両端部をアンドープとするとSiの散乱を受けにくくなるので、さらにアンドープGa_{1-x}N層の移動度が向上するのである。また、作用は若干異なるが、p層側に超格子を構成した場合も類似した効果があり、バンドギャップエネルギーの大きい窒化物半導体層の中心領域に、p型不純物を多くドーブし、両端部を少なくするか、あるいはアンドープとすることが望ましい。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層にn型不純物を多くドーブした層を、前記不純物濃度の構成とすることもできるが、バンドギャップエネルギーの小さな方に不純物を多くドーブした超格子では、その効果は少ない傾向にある。

【0021】

また本発明の素子では第3の窒化物半導体層もアンドープ、若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない層とする。この層のn型不純物濃度を少なくするのは、超格子層の最上層の上に直接不純物を多く含む第3の窒化物半

導体層を成長させると、その層の結晶性が悪くなる傾向があるので、第3の窒化物半導体層を結晶性良く成長させるためにn型不純物濃度を少なくし、最も好ましくはアンドープとする。第3の窒化物半導体層の組成は特に問うものではないが、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、好ましくは、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 0.5$) を成長させることにより、第3の窒化物半導体の上に成長させる層のバッファ層として作用して、第3の窒化物半導体層から上の層を成長させやすくする。さらにアンドープ単層のような抵抗率の比較的高い層を活性層と第2の窒化物半導体層との間に介在させることにより、素子のリーク電流を防止し、逆方向の耐圧を高くすることができる。

【0022】

【実施例】

【実施例1】

図1は本発明の一実施例に係るLED素子の構造を示す模式的な断面図であり、以下この図を元に、本発明の素子の製造方法について述べる。

【0023】

サファイア(C面)よりなる基板1を反応容器内にセットし、容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、基板のクリーニングを行う。基板1にはサファイアC面の他、R面、A面を主面とするサファイア、その他、スピネル(MgAl_2O_4)のような絶縁性の基板の他、SiC(6H、4H、3Cを含む)、Si、ZnO、GaAs、GaN等の半導体基板を用いることができる。

【0024】

(バッファ層2)

続いて、温度を510℃まで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)とを用い、基板1上にGaNよりなるバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0025】

(第1の窒化物半導体層3)

バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1050℃まで上昇させる。

1050℃になったら、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaNよりなる第1の窒化物半導体層3を5μmの膜厚で成長させる。第1の窒化物半導体層はバッファ層よりも高温、例えば900℃～1100℃で成長させ、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$) で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaN、X値が0.2以下の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ とすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすい。また膜厚は特に問うものではなく、バッファ層よりも厚膜で成長させ、通常0.1μm以上の膜厚で成長させる。この層はアンドープ層としたため真性半導体に近く、抵抗率は $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きい、Si、Ge等のn型不純物を第2の窒化物半導体層よりも少なくドーピングして抵抗率を低下させた層としても良い。

【0026】

(第2の窒化物半導体層4)

続いて1050℃で、TMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaN層を20オングストロームの膜厚で成長させ、続いて同温度にて、TMAを追加しアンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層を5オングストローム成長させ、続いてシランガスを追加しSiを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドーピングした $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層を10オングストロームの膜厚で成長させ、そしてSiを止めてアンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層を5オングストロームの膜厚で成長させる。このようにして、20オングストロームのアンドープGaN層からなるA層と、両端にアンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層を5オングストロームずつ有し、中央部にSiドーピング $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層を有する20オングストロームのB層とからなるペアを成長させる。そしてペアを250層積層して1μm厚として、超格子構造よりなる第2の窒化物半導体層4を成長させる。

【0027】

(第3の窒化物半導体層5)

次にシランガスのみを止め、1050℃で同様にしてアンドープGaNよりなる第3の窒化物半導体層5を100オングストロームの膜厚で成長させる。この第3の窒化物半導体層5も $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$) で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaN、X値

が0.2以下の $Al_xGa_{1-x}N$ 、またはY値が0.1以下の $In_yGa_{1-y}N$ とすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすい。 $InGaN$ を成長させると、その上にAlを含む窒化物半導体を成長させる場合に、Alを含む窒化物半導体層にクラックが入るのを防止することができる。

【0028】

(活性層6)

次に、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、TMG、TMI（トリメチルインジウム）、アンモニアを用いアンドープ $In_{0.4}Ga_{0.6}N$ 層を30オングストロームの膜厚で成長させて単一量子井戸構造を有する活性層6を成長させる。なおこの層は $InGaN$ よりなる井戸層を有する多重量子井戸構造としても良い。

【0029】

(p側クラッド層7)

次に、温度を1050℃に上げ、TMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20}/cm^3$ ドープしたp型 $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ よりなるp側クラッド層7を0.1μmの膜厚で成長させる。この層はキャリア閉じ込め層として作用し、Alを含む窒化物半導体、好ましくは $Al_yGa_{1-y}N$ （ $0 < Y < 1$ ）を成長させることが望ましく、結晶性の良い層を成長させるためにはY値が0.3以下の $Al_yGa_{1-y}N$ 層を0.5μm以下の膜厚で成長させることが望ましい。

また、p側クラッド層7が超格子層であってもよく、p側層に超格子層があるとより閾値が低下し好ましい。p側層において超格子層となりうる層は特に限定されない。

【0030】

(p側コンタクト層8)

続いて1050℃で、TMG、アンモニア、 Cp_2Mg を用い、Mgを $1 \times 10^{20}/cm^3$ ドープしたp型 GaN よりなるp側コンタクト層8を0.1μmの膜厚で成長させる。p側コンタクト層8も $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ （ $0 \leq X, 0 \leq Y, X+Y \leq 1$ ）で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましく

はGa₂Nとすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすく、またp電極材料と好ましいオーミック接触が得られやすい。

【0031】

反応終了後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

【0032】

アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層8の表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE（反応性イオンエッチング）装置でp側コンタクト層側からエッチングを行い、図1に示すように第2の窒化物半導体層4の表面を露出させる。

【0033】

エッチング後、最上層にあるp側コンタクト層のほぼ全面に膜厚200オングストロームのNiとAuを含む透光性のp電極9と、そのp電極9の上にボンディング用のAuよりなるpパッド電極10を0.5μmの膜厚で形成する。一方エッチングにより露出させた第2の窒化物半導体層4の表面にはWとAlを含むn電極11を形成する。最後にp電極9の表面を保護するためにSiO₂よりなる絶縁膜12を図1に示すように形成した後、ウェーハをスクライブにより分離して350μm角のLED素子とする。

【0034】

このLED素子は順方向電圧20mAにおいて、520nmの純緑色発光を示し、サファイア基板上にGa₂Nよりなるバッファ層と、SiドープGa₂Nよりなるn側コンタクト層と、単一量子井戸構造のInGa₂Nよりなる活性層と、MgドープAlGa₂Nよりなるp側クラッド層と、MgドープGa₂Nよりなるp側コンタクト層とが順に積層された従来の緑色発光LEDに比較して、20mAにおけるV_fを0.2～0.4V低下させ、出力を40%～50%向上させることができた。また、静電耐圧も従来のLED素子に比較して5倍以上であった。

【0035】

〔実施例2〕

実施例1において第1の窒化物半導体層3を成長させる際に、Siを1×10

$10^{17}/\text{cm}^3$ ドープしたGa_{0.9}Nを3 μm の膜厚で成長させ、さらに第3の窒化物半導体層5を成長させる際にSiを $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ドープしたGa_{0.9}Nとする他は実施例1と同様にしてLED素子を作製したところ、実施例1のものに比較して出力でおよそ10%程低下したが、V_f、静電耐圧はほぼ同一の特性を有するLEDが得られた。

【0036】

【実施例3】

実施例1において第2の窒化物半導体層4を成長させる際に、アンドープGa_{0.9}N層よりなるA層を40オングストロームと、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 均一にドープしたAl_{0.1}Ga_{0.9}N層B層を60オングストロームとを300層ずつ交互に積層して、総膜厚3 μm の超格子構造とする他は同様にしてLED素子を得たところ、実施例2とほぼ同等の特性を有するLED素子が得られた。

【0037】

【実施例4】

図2は本発明の他の実施例に係るレーザ素子の構造を示す模式的な断面図であり、レーザの共振面に平行な方向で素子を切断した際の図を示している。以下、この図を元に実施例4について説明する。

【0038】

実施例1と同様にして、サファイア（C面）よりなる基板20の上に、200オングストロームのGa_{0.9}Nよりなるバッファ層21、5 μm のアンドープGa_{0.9}Nよりなる第1の窒化物半導体層22、20オングストロームのアンドープGa_{0.9}N層A層と、両端部近傍（5オングストローム）がアンドープ、中央部（10オングストローム）がSiドープのAl_{0.1}Ga_{0.9}NよりなるB層とが積層されて総膜厚3 μm の超格子構造よりなる第2の窒化物半導体層23（第2の窒化物半導体層4の構成は実施例1と同一である。）を成長させる。

【0039】

なお、サファイア基板の他、基板にはサファイアのような窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に第1のGa_{0.9}N層を成長させ、その第1のGa_{0.9}N層の上に、SiO₂等、窒化物半導体が表面に成長しにくい保護膜を部分的に形成し、

さらにその保護膜を介して、前記第1のGa_{0.95}N層の上に第2のGa_{0.95}Nを成長させ、SiO₂の上に第2のGa_{0.95}N層を横方向に成長させて、横方向で第2のGa_{0.95}N層が繋がって第2のGa_{0.95}N層を基板とした窒化物半導体基板を用いることが窒化物半導体の結晶性を良くする上で非常に好ましい。この窒化物半導体基板を基板とする場合にはバッファ層を特に成長させる必要はない。

【0040】

(第3の窒化物半導体層24)

次に温度を800℃にしてTMI、TMG、アンモニアを用いアンドープIn_{0.05}Ga_{0.95}Nよりなる第3の窒化物半導体層を500オングストロームの膜厚で成長させる。

【0041】

(n側クラッド層25)

次に、1050℃にして、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.2}Ga_{0.8}N層、20オングストロームと、アンドープ(undoped)Ga_{0.95}N層、20オングストロームとを交互に200層積層してなる総膜厚0.8μmの超格子構造とする。n側クラッド層254はキャリア閉じ込め層、及び光閉じ込め層として作用し、Alを含む窒化物半導体、好ましくはAlGa_{0.95}Nを含む超格子層とすることが望ましく、超格子層全体の膜厚を100オングストローム以上、2μm以下、さらに好ましくは500オングストローム以上、2μm以下で成長させることが望ましい。さらにまた、このn側クラッド層の中央部の不純物濃度を大きくして、両端部の不純物濃度を小さくすることもできる。

【0042】

(n側光ガイド層26)

続いて、Siを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Ga_{0.95}Nよりなるn側光ガイド層26を0.1μmの膜厚で成長させる。このn側光ガイド層26は、活性層の光ガイド層として作用し、Ga_{0.95}N、InGa_{0.95}Nを成長させることが望ましく、通常100オングストローム～5μm、さらに好ましくは200オングストローム～1μmの膜厚で成長させることが望ましい。このn側光ガイド層5は通常はSi、Ge等のn型不純物をドープしてn型の導電型とするが、特にアンドープ

にすることもできる。

【0043】

(活性層27)

次に、800℃で、アンドープの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる井戸層、25オングストロームと、アンドープ $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ よりなる障壁層、50オングストロームを交互に積層してなる総膜厚175オングストロームの多重量子井戸構造(MQW)の活性層27を成長させる。

【0044】

(p側キャップ層28)

次に、1050℃でバンドギャップエネルギーがp側光ガイド層8よりも大きく、かつ活性層6よりも大きい、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ よりなるp側キャップ層28を300オングストロームの膜厚で成長させる。このp側キャップ層28はp型不純物をドープした層としたが、膜厚が薄いため、n型不純物をドープしてキャリアが補償されたi型、若しくはアンドープとしても良く、最も好ましくはp型不純物をドープした層とする。p側キャップ層28の膜厚は0.1μm以下、さらに好ましくは500オングストローム以下、最も好ましくは300オングストローム以下に調整する。0.1μmより厚い膜厚で成長させると、p型キャップ層28中にクラックが入りやすくなり、結晶性の良い窒化物半導体層が成長しにくいからである。Alの組成比が大きい AlGaIn 程薄く形成するとLD素子は発振しやすくなる。例えば、Y値が0.2以上の $\text{Al}_Y\text{Ga}_{1-Y}\text{N}$ であれば500オングストローム以下に調整することが望ましい。p側キャップ層76の膜厚の下限は特に限定しないが、10オングストローム以上の膜厚で形成することが望ましい。

【0045】

(p側光ガイド層29)

次に、バンドギャップエネルギーがp側キャップ層28より小さい、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたp型GaInよりなるp側光ガイド層29を0.1μmの膜厚で成長させる。この層は、活性層の光ガイド層として作用し、n側光ガイド層26と同じくGaIn、InGaInで成長させることが望ましい。また、こ

の層はp側クラッド層30を成長させる際のバッファ層としても作用し、100オングストローム～5 μm 、さらに好ましくは200オングストローム～1 μm の膜厚で成長させることにより、好ましい光ガイド層として作用する。このp側光ガイド層は通常はMg等のp型不純物をドーピングしてp型の導電型とするが、特に不純物をドーピングしなくても良い。

【0046】

(p側クラッド層30)

次に、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーピングしたp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層、20オングストロームと、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドーピングしたp型GaN層、20オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚0.8 μm の超格子層よりなるp側クラッド層30を成長させる。この層はn側クラッド層25と同じくキャリア閉じ込め層として作用し、超格子構造とすることによりp型層側の抵抗率を低下させるための層として作用する。このp側クラッド層30の膜厚も特に限定しないが、100オングストローム以上、2 μm 以下、さらに好ましくは500オングストローム以上、1 μm 以下で成長させることが望ましい。このp側クラッド層の中央部の不純物濃度を大きくして、両端部の不純物濃度を小さくすることもできる。

【0047】

(p側コンタクト層31)

最後に、Mgを $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーピングしたp型GaNよりなるp側コンタクト層10を150オングストロームの膜厚で成長させる。p側コンタクト層は500オングストローム以下、さらに好ましくは400オングストローム以下、20オングストローム以上に膜厚を調整すると、p層抵抗が小さくなるため閾値における電圧を低下させる上で有利である。

【0048】

反応終了後、反応容器内において、ウェーハを窒素雰囲気中、700℃でアニーリングを行い、p層をさらに低抵抗化する。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、図2に示すように、RIE装置により最上層のp側コンタクト層31と、p側クラッド層30とをエッチングして、4 μm のストライプ幅を

有するリッジ形状とする。

【0049】

リッジ形成後、図2に示すように、リッジストライプを中心として、そのリッジストライプの両側に露出したp側クラッド層30をエッチングして、n電極11を形成する第2の窒化物半導体層23の表面を露出させる、なお露出面は不純物濃度の大きい超格子層とする。

【0050】

次にリッジ表面の全面にNi/Auよりなるp電極32を形成する。次に、図2に示すようにp電極32を除くp側クラッド層30、p側コンタクト層31の表面にSiO₂よりなる絶縁膜35を形成し、この絶縁膜35を介してp電極32と電氣的に接続したpパッド電極33を形成する。一方先ほど露出させたn側コンタクト層4の表面にはWとAlよりなるn電極34を形成する。

【0051】

電極形成後、ウェーハのサファイア基板の裏面を研磨して50μm程度の厚さにした後、サファイアのM面でウェーハを劈開して、その劈開面を共振面としたバーを作製する。一方、ストライプ状の電極と平行な位置でバーをスクライブで分離してレーザ素子を作製する。そのレーザ素子形状が図2である。なおこのレーザ素子を室温でレーザ発振させたところ、従来の37時間連続発振した窒化物半導体レーザ素子に比較して、閾値電流密度は2.0kA/cm²近くにまで低下し、閾値電圧も4V近くになり、寿命は500時間以上に向上した。

【0052】

〔実施例5〕

実施例1において、第2の窒化物半導体層4成長時に、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたGa_{0.90}N層を20オングストロームと、アンドープのAl_{0.10}Ga_{0.90}N層を20オングストローム成長させて、このペアを250回成長させ、総膜厚1.0μm(10000オングストローム)の超格子構造よりなる第2の窒化物半導体層4を成長させる他は実施例1と同様にして行ったところ、実施例1とほぼ同様に良好な結果が得られた。

【0053】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の窒化物半導体素子では、アンドープ若しくは不純物濃度の小さい第1の窒化物半導体層と、不純物濃度の大きい超格子層よりなる第2の窒化物半導体層と、アンドープ若しくは不純物濃度の小さい第3の窒化物半導体層とを積層していることにより、Vfの低いLED、低閾値のレーザ素子を得られる。しかも第2の窒化物半導体層の抵抗率が小さいため、n電極と第2の窒化物半導体層とで、容易にオーミック接触が得られ、Vf等が低下する。また本明細書ではLED、レーザ素子について説明したが、本発明は受光素子、太陽電池の他、窒化物半導体の出力を用いたパワーデバイス等、窒化物半導体を用いたあらゆる素子に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係るLED素子の構造を示す模式断面図。

【図2】 本発明の他の実施例に係るLD素子の構造を示す模式断面図。

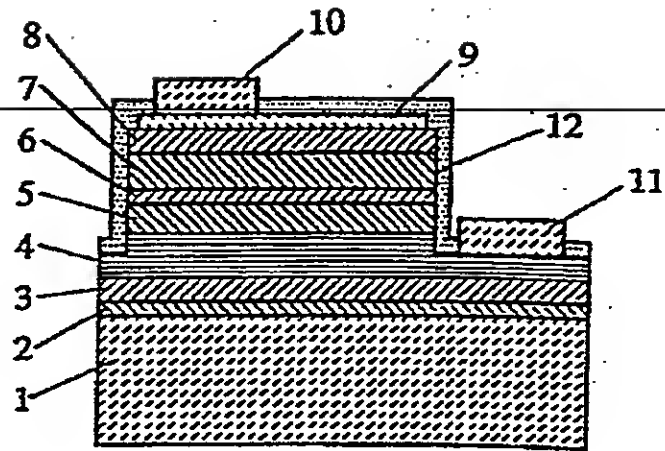
【符号の説明】

- 1・・・基板、
- 2・・・バッファ層、
- 3、22・・・第1の窒化物半導体層、
- 4、23・・・第2の窒化物半導体層、
- 5、24・・・第3の窒化物半導体層、
- 6・・・活性層、
- 7・・・p側クラッド層、
- 8・・・p側コンタクト層、
- 9・・・透光性p電極、
- 10・・・pパッド電極、
- 11・・・n電極、
- 12・・・絶縁膜。

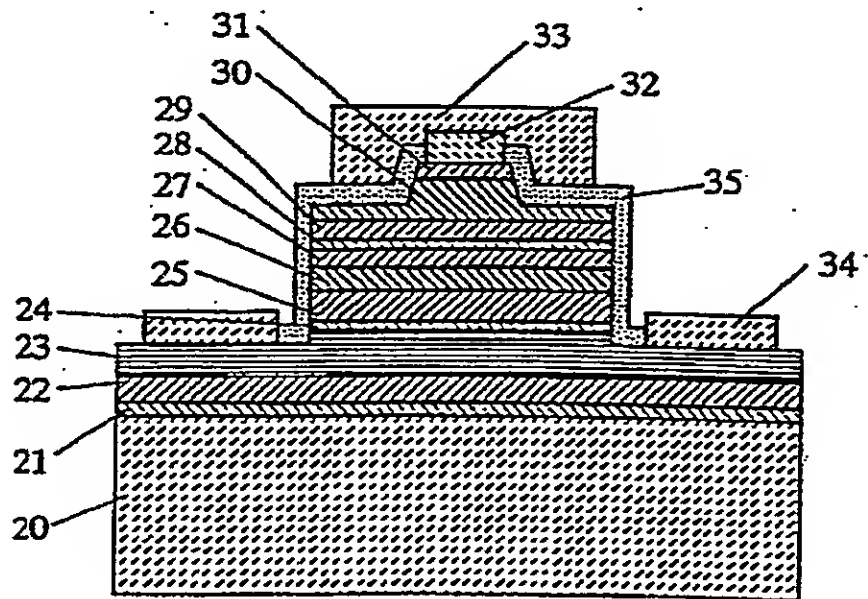
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光ダイオード、レーザダイオード等の窒化物半導体素子の出力を向上させると共に、順方向電圧、閾値電圧を低下させて素子の信頼性を向上させる。

【解決手段】 基板と活性層の間に、基板側から順に、アンドープ若しくは n 型不純物濃度が第 2 の窒化物半導体層よりも少ない第 1 の窒化物半導体層と、n 型不純物を含み超格子構造よりなる n 導電型の第 2 の窒化物半導体層と、アンドープ若しくは n 型不純物濃度が第 2 の窒化物半導体層よりも少ない第 3 の窒化物半導体層を形成し、第 2 の窒化物半導体層に n 電極を形成した。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100074354

【住所又は居所】 徳島県徳島市金沢1丁目5番9号

【氏名又は名称】 豊栖 康弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100091465

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】 石井 久夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000226057]

1. 変更年月日 1990年 8月18日

[変更理由] 新規登録

住 所 徳島県阿南市上中町岡491番地100

氏 名 日亜化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)